# 天然卤水体系冷冻实验研究进展

李青海12,李 冰1,姚 燕1,吴志坚1,李 武1

(1. 中国科学院青海盐湖研究所,青海西宁 810008, 2. 中国科学院研究生院,北京, 100039)

摘 要:综述了海水和盐湖卤水低温物理化学性质研究的历史与现状,介绍了相关的矿物鉴定方法,并对冷 冻实验在油田卤水开发和利用中的应用前景进行了展望。

关键词:海水冷冻;盐湖卤水;矿物鉴定

中图分类号: O611 5 文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2009)04-0063-06

### 1 前 言

在柴达木西部地区蕴藏着储量巨大的地下 卤水,这些卤水中除含有大量常量元素外,还含 有极为丰富的锂、锶、溴、碘等高价值稀散元素。 在开发利用这些卤水资源的过程中,一般都是 利用盆地丰富的太阳能和风能进行盐田日晒蒸 发分离,漫长冬季的冷能却没有得到充分的利 用。以往的探索实验说明卤水冷冻条件下结冰 后会有盐类析出,因此,研究冬季寒冷条件下结冰 后会有盐类析出,因此,研究冬季寒冷条件下卤 水中结晶盐、溶液之间的相关物理化学性质,对 解释冬季卤水的结冰行为和来年夏季卤水蒸发 都具有重要意义。目前在溶液冷冻方面的研究 多数集中于海水,直接研究卤水体系冷冻结晶 过程的工作极少。

本文对海水、卤水冷冻研究及其相关的矿 物鉴定方法进行了综述,为今后进一步研究卤 水体系低温物理化学性质,认识低温条件下卤 水的成盐规律以及充分开发利用卤水资源提供 必要的理论依据。

2 海水冷冻实验的历史与现状

1906年 R<sup>ingelr<sup>1</sup></sup>进行了海水冷冻的初步 实验,发现海水降温到一8 2 <sup>℃</sup>冰析出,一8 2

~-23 ℃温度范围内 Na SQ 析出, 当温度低 于 — 23 ℃时 NaCl<sup>®</sup> 2円,〇析出,在 — 36 ~ -40 ℃温度范围内形成 KC 域 MSC ↓ 使钾的 浓度减小。海水共晶点 (完全冻结)的温度略 低于 C 2 4 的析出温度 (具体温度文献中未见 报道)。然而,以后的研究工作所得到的实验 数据很少与 Ringer的结果相符,这说明 Ringer 的研究工作并不细致。 1954年 Nelson<sup>12</sup> 和 Thompson<sup>3</sup>在 Ringer工作基础上深入研究了 海水在冷冻条件下浓缩和盐类沉积的过程,他 们将不同体积的海水在不同温度范围内进行冷 冻使其达到热力学平衡, 固液分离, 通过分析  $SQ^{-}$ 、 $Na^{+}$ 、 $K^{+}$ 、 $Ca^{+}$ 、 $Mg^{+}$ 等主要离子在不同 温度下的浓度变化推测盐的析出温度,并通过 偏光显微镜观察鉴定析出盐的种类。他们所得 到的海水冷冻结晶路线是: −1.9℃冰析出, -8.2<sup>°</sup>C芒硝 (N<sup>3</sup><sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ° 10H<sub>2</sub>O)析出, -22.9 ℃水石盐 (NaCl 2H, O)析出, -36 ℃ KC和 MSCJ·12H, O同时析出, -54 ℃南极石 (CaCl<sup>•</sup> 6H,O)析出,海水共晶点是 - 54 ℃。 实验还发现固液分离后液相升温,会有少量 CaCQ,沉淀析出,作者认为是液相被浓缩使  $C^{a+}$ 和  $C^{a-}$ 浓度都增加, 超过 CaCQ 的溶度 积导致 CaCO, 析出。

基金项目:国家自然科学基金项目(20673134)和冻土工程国家重点实验室开放基金项目(SKIFSE200706)联合资助

作者简介: 李青海 (1984-), 男, 博士生, 主要研究方向为盐湖卤水低温物理化学性质。 E-mail qingha 84237@ 163 ccm 诵信作者: 李冰。 E-mail Libing@ isl ac cn

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnl

收稿日期: 2008-12-16 修回日期: 2009-08-27

1937年 Gittermah<sup>41</sup>使用模拟海水进行了 比较系统的冷冻实验,他通过 3个平行实验: 1)海水降温后搅拌 2~3 d在平衡状态下固液 分离进行称重和化学分析; 2)海水降温后在不 搅拌的条件下延长冷冻时间 (最长可以达 28 d); 3)直接冷冻不含 CaSQ 的海水型卤水。 上述 3个平行实验完成了模拟海水从 0 ℃到完 全冻结的实验过程,对固相和液相进行化学分 析得到了在冷冻过程中盐的结晶温度和结晶路 线。 Gitterman分析冷冻过程中主要组分盐的 结晶行为并证实了固相交换反应

CaSQ<sub>4</sub>+2NaC → Na SQ +CaC<sub>2</sub> 的存在及这个反应对固相析出的影响。他所总 结出的结晶路线为:冰→芒硝(Na SQ \* 10H O) →水石盐(NaCl<sup>\*</sup> 2H O)→钾石盐(KCl)→ MaCl<sup>\*</sup> 12H O→石膏(CaSQ \* 2H O),得出模拟 海水共晶点是 -36 °C。Gitterman重点研究了 CaCQ<sub>3</sub>在冷冻过程中的沉积过程,并阐述了空 气中 CQ 分压对 CaCQ<sub>3</sub>的影响。

Gittern ar和 Ringer Nelson Thompson所发 现的两条结晶路线为后续的相关研究工作奠定 了基础 (表 1)。

表 1 Gitterman和 Ringer\_Nelson\_Thompson结晶路线 Table 1 Gitterman pathway and Ringer\_Nelson\_Thomp\_ son pathway

Gitterman结晶线路	
温度	析出固相
-19	冰
-82	芒硝
<u>-22</u> .9	水石盐
- 36	KC和 MgCl° 10H2O
- 54	南极石
RngerNelson.Thompson结晶线路	
温度 /℃	析出固相
-19	冰
-82	芒硝
<u>-22</u> .9	水石盐
- 36	KC和 MgCl° 10H2O
- 54	南极石
共晶点 ─ 54℃	

1976年 Richardson<sup>51</sup>在海水冷冻过程中发现海水冷冻结冰后溶剂水会包含在固相的晶体结构中,他用核磁共振的方法分析固相中包含

溶剂水的量,并计算相与温度的函数关系。通 过计算证明海水冷冻过程中会有 CaSQ。2HO 析出,得到了与 Gitterman一致的实验结论。

1999年 Marion等<sup>[6]</sup>通过计算石膏在 0 ℃ 以下的溶度积,在理论上预测了热力学性质更 稳定的海水结晶路线。他通过理论模型预测与 实验,证明 Gitterman结晶路线是热力学平衡下 的结晶路线。由于动力学的滞后性和结晶过程 的分散性, Ringer Nelson Thompson结晶路线为 介稳平衡下的结晶路线。 1990年 Spencer等<sup>[7]</sup> **根据海水组成建立了一个** Na<sup>+</sup> -K<sup>+</sup> -C<sup>2+</sup> -M<sup>g+</sup> -·CT-SQ<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O体系低温的热力学模型,利用模 型所预测的海水冷冻的结晶产物,很好地符合 了 RingerNelsonThompson结晶路线,并准确预 测了二元体系(NaClH,Q\_KClH,Q\_CaC,]- $H_2 Q M_3 C_2 - H_2 O$   $\pi \equiv \pi \Phi \propto (N_3 C_1 C_3 C_2) - H_2 O$ H<sub>2</sub>Q NaClMaC<sub>2</sub>I-H<sub>2</sub>Q KClCaC<sub>2</sub>I-H<sub>2</sub>Q KCl M&C,1-H,Q CaC,1-M&C,1-H,O)的冰点、低温相 平衡点和矿物溶解度。 Marion等<sup>[8]</sup> 使用 Spen <sup>ce</sup>所建立的模型处理含有  $SQ^-$ 的溶液时,发 现误差很大。他重新估算了 N<sup>a+</sup>-K<sup>+</sup>-M<sup>g+</sup>- $C^{a+}$ -SQ<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O体系 Pitet方程的参数,应用</sup>一种新的计算方法预测了 22个 Pitzer方程的 温度参数。经过修正, Na SQ, MgSQ 的标准误 差明显减小,这就使这个模型可以更精确处理 复杂的  $N^{\ddagger}$  -K<sup>+</sup> -C<sup> $\ddagger$ +</sup> -M<sup>g+</sup> -CT -SQ<sup> $\dagger$ </sup> -H<sub>2</sub>O体 系。

研究者还通过海水冷冻实验找到了海水生 卤成盐的证据。1990年 Heru等<sup>[9]</sup>将海水冷冻 的最低温度设定为−14℃,并做了4组对比实 验,对结冰后的母液和冰中的  $\mathrm{N}^{a^+}$ 、 $\mathrm{K}^+$ 、 $\mathrm{C}^{a^+}$ 、 M<sup>g+</sup>、S<sup>f+</sup>、CI、SQ<sup>-</sup>、B<sup>T</sup>等离子含量进行分 析。在冰期早期,海水中的水以冰的形式析出 是造成地下卤水高盐度的主要原因, 随着温度 降低,冰、Na SQ。10片 O和 NaCa 2片 O相继析 出,导致 N<sup>at</sup>/C1比率下降。卤水进入地下, 经地热和邻近岩石的作用,各种离子含量趋于  $SQ^{-}/CI$ ,  $Cd^{+}/(SQ^{-} + HOQ^{-})$ 平衡, <sup>87</sup> Sr<sup>86</sup> S等比率因邻近岩石种类不同而各有不 同。另外 Heru还发现 Na 、Br、CI的浓度关 系可作为判别氯化钙型卤水是冷冻成因还是蒸 发成因的一个化学标志。Lachester 有关海水结冰析盐和海水蒸发浓缩成卤的室内 模拟实验,并对实验中得到的冰样和卤水样进 行了化学组成和同位素组成分析。实验发现, 尽管这两个自然物理过程都可以形成高浓度的 卤水,但两种卤水的 创值存在明显的差异。 与原来的海水相比,它们随卤水浓度的变化表 现出两个截然相反的变化趋势。在海水结冰析 盐形成卤水的过程中,卤水的 创值表现出逐 渐变负的倾向;而在海水蒸发浓缩形成卤水的 过程中,卤水的 创值却表现出逐渐变正的倾 向。因此,对同一海水来源的卤水体系来说, 创值可以作为判别该卤水是冰冻成因还是蒸 发成因的一个重要水化学标志。

2003年 Stark等<sup>[11]</sup>介绍了南极地区普遍 存在的海水冷冻和低温浓缩现象,以南极 Vest <sup>6</sup>山区最高盐度湖泊的卤水作为研究对象, 采用电位、光度滴定法和原子光谱分析相结合 的方法,测定了卤水中的 N<sup>a+</sup>、K<sup>+</sup>、M<sup>g+</sup>、 C<sup>â+</sup>、CI、SQ<sup>+</sup> 6种离子的浓度。并给出了冷 冻函数 F<sub>freen</sub>和 Fgpsur,

$$F_{\text{freez}ng} = \frac{[C] - [Nq + 2[SQ]]}{[Mq]},$$
$$F_{\text{gypsum}} = \frac{[Cq - [SQ]]}{[Mq]}.$$

作者将 Nelson和 Gitterman得到的离子分 析结果代入上述两式发现、Nelson实验中  $F_{freezing}$ 保持原始海水的值不变,当 KCl和 MgClo12H C析出后  $F_{freezing}$ 增大, $F_{grpan}$ 随着卤 水中  $S_{a}^{-1}$ 的减少和  $C_{a}^{2+1}$ 的富集在逐步增加。 Gittermar实验中的  $F_{freezing}$ 开始也保持原始海水 的值不变,但芒硝溶解石膏析出使  $F_{grpan}$ 和  $F_{freezing}$ 减小,这与 Nelsor数据产生分歧。

Statk由实验和计算结果得出结论:1)"海水 冷冻成卤"这个过程存在并且在实验室可以模 拟;2)卤水浓缩的不同阶段由不同的机理控制。

近一个世纪以来,科研人员在做了大量的 海水冷冻的相关工作后,找到了两条经典的结 晶路线,并通过理论计算和模型模拟证明了其 相关性,并且发现了 Na<sup>+</sup>、B<sup>r</sup>、CT的浓度关系 和卤水的 <sup>dD</sup>值都可以作为判别该卤水是冰冻 成因还是蒸发成因的一个重要水化学标志,

## 3 盐湖卤水冷冻实验研究

除了海水的冷冻实验研究,科研人员还研 究了盐湖卤水低温淡化和含盐量较高废水的低 温处理技术。

高世扬等<sup>[12]</sup>研究了含硼浓缩盐卤在冷冻 条件下析出的盐类,发现在 $-10 \sim -20$ <sup>°C</sup>范围 内,含硼浓缩盐卤会析出高水合硫酸镁和氯化 镁盐,尤其是硼酸镁盐。经化学分折、热分析和 X-射线粉晶衍射分析表明,从室温到<math>-20.5<sup>°C</sup>范围内,不同时间放置析出同一种硼 酸镁盐——硼镁石即六硼酸镁 (M&O 3 B,Q°7.5H,O)。

张永生等[13] 以西藏高原扎布耶盐湖冬季 富 Li卤水为对象,通过现场实验研究了该组 成的卤水在一系列冷冻温度下的组成演变规 律。 冷冻温度对卤水中 📿 🖓 浓度有较大的影 响。卤水中的(①)浓度随温度降低而下降, 而 L<sup>‡</sup>浓度上升。固此,可采用自然冷冻法来 除去卤水中  $CC_{-}^{-}$  而使  $L^{\dagger}$ 有较大的富集空间。 实验表明,只要有 ─12 ℃左右的冷冻空间,就 能有效地除去卤水中的 〇ᠿ。衣丽霞等[14]依 据 25 °C Nat, K<sup>+</sup> //Cl, SQ<sup>+</sup>, CQ<sup>+</sup>-H, O五元 介稳相图,研究了扎布耶盐湖经不同冷冻温度 后的卤水在 20 ℃常温时蒸发过程的盐类析出 规律、分析了卤水组成、体积及蒸发水量等的变 化。冷冻卤水 20 ℃等温蒸发析出的盐主要为 石盐 (NaCł 2H, O)、钾石盐 (KCl), -5 ℃冷冻 卤水还可能有钾芒硝  $[K_N \approx SQ_2]$  析出。冷 冻温度越低的卤水体积浓缩率越小,蒸发率越 高。

乌志明等<sup>119</sup>进行了模拟卤水实验室冷冻 和自然冷冻、自然冷冻和融化的对比实验。较 高浓度的卤水在环境温度更低时也能实现浓淡 分离,太低浓度的卤水在过低温度下反而不能 很好的实现浓淡分离,特定浓度范围的卤水只 有在相应温度变化范围内才有最好的脱盐效 果。冷冻温度控制在与溶液浓度对应的冰点附 近比较好;盐浓度增加,溶液冰点下降,使结晶 速度变慢,这有利于形成纯净的晶体,实验中要 尽可能控制低过冷度,实验中冷冻的温度与时 间没有给出,仅对冷冻后又融化的固相和液相 进行了化学分析。

宋玉田等<sup>[16]</sup>研究了苦卤水结冰和融化的 过程,使纯水冰晶和其他物质在分子尺度上分 离。在融化过程中,通过人工控制其融化过程, 使冰晶和其他物质的分子分离,从而提取淡水。 并通过室内实验和现场试验证明了以上方法的 可行性。

郭桂兰等[17]利用相图分析和实验研究两 种方法,研究了盐田饱和卤水在低温冷冻过程 中水盐体系的变化规律,及其对海盐结晶过程 和海盐晶体质量的影响。室温 (20 ℃)下在饱 和卤水中置入品质良好的氯化钠晶种,然后使 卤水降温到一20℃,再把卤水置干室温下,使 其缓慢升温观察原晶种及析出物的变化。实验 表明:1)盐田饱和卤水冷冻降温过程中,体系 变化的相图分析和实验研究的结果基本是一致 的:2 盐田饱和卤水冷冻降温过程中,由于降 温较快而水分蒸发很慢,结晶池中原有氯化钠 晶体参与体系变化的机会很少,其晶体的质量, 包括其晶形和粒度基本上没有变化:3)盐田饱 和卤水在冷冻降温过程中,也有缓慢的蒸发。 因而,在 20~−20 ℃降温过程中,除析出氯化 钠、芒硝外,还会析出 NaCi2HQ 但只要根据 天气条件的变化,使卤水温度有充分的回升,寒 潮降温造成的卤水中的晶体析出物就会完全溶 解。

石油天然气钻采及某些化工、制药、食品等 工业的生产过程中会产生含盐量较高的废水, 直接排放将造成环境污染。陈智晖等<sup>[18]</sup>用冷 冻法处理 CI含量为 10<sup>3</sup> ~1.5×10<sup>4</sup> mg/I的模 拟废水和钻井废水,冰相中的 CT去除率可达 90%左右;而对于 CI含量高达 1.75× 10<sup>5</sup> mg/I的气田水,该方法也具有一定的浓缩 分离效果。初步试验表明,缓慢渐进冷冻有利 于提高冰相中 CT的去除率,若冷冻后的水相 体积百分数过小,则可能引起水的结冰与盐的 结晶同时进行,从而导致 CT去除率明显下降。 选择适当的条件,可使 CT去除率达 90%左右。 Beie<sup>19</sup> 也进行了矿井废盐水冷冻分离的实验 室研究,发现含 NaCk≤ 3 8/L的样品溶液在 -15,℃的环境温度下完全冻结,升温当 9%的 冰融化后固相中 80%的盐可以被移出,更高浓 度的样品溶液 (N<sup>2</sup>C ≥ 20 <sup>g</sup>/L)27%的冰融化后 80%的盐会被移出。因此,溶液冻结后的融化 过程相对于单纯的冷冻过程更容易使盐析出。

#### 4 矿物鉴定的历史与现状

矿物鉴定是进行冷冻实验的关键环节,在 低温下所析出的盐置于室温会很快发生变化, 失掉结晶水或者被自身结晶水融化。作者对矿 物鉴定的发展进行综述,以期找到一种在低温 下鉴定天然卤水析出的结晶盐的方法。

长期以来,人们根据物理性质来识别矿物, 颜色、光泽、硬度、解理、比重和磁性等都是矿物 肉眼鉴定的重要标志。随着科技的发展,矿物 鉴定新增了许多方法,如根据矿物内部原子排 列进行鉴定的 <sup>X</sup>光分析法,根据电子射束在矿 物上直接测定矿物化学成分的电子探针法,以 及鉴定矿物显微晶体光学特征的光学显微镜法 等。

20世纪后半叶,由于射线衍射技术及微束 仪器 (如电子探针)的广泛使用,使得在矿物鉴 定中光学性质的应用变得相对逊色了。然而, 在有经验的矿物学家手中,光学显微镜在快速 鉴定大多数常见矿物和矿物结构特征 (这对矿 物成因解释至关重要)方面仍不失为最有力的 工具。数字图象技术的新进展也将与光学观测 相结合以便进行结构待征的定量测定和快速模 式分析。借助现代计算机功能可以增进熟练专 业人员的技能,对于缺乏经验者也可以大大增 加光学技术的效用。还有可能把光学观测与附 加在阴极射线发光显微镜上的射线探头得出的 定性化学数据结合起来,提供一种多功能的矿 物鉴定桌面系统,它将比迄今为止大多数矿物 学家利用的系统更方便和更易掌握<sup>[20]</sup>。

低温 X-Ray晶体衍射为低温下盐的鉴定提 供了可能性,但 X-Ray晶体衍射法更多用于生 物学上测定生物大分子结构、研究功能和结构 的关系、探索生命机制等方面。低温 X-Ray晶 体衍射法应用于生物大分子结构测定是由 Low 等<sup>[21]</sup>的研究工作开始的,在 100 <sup>K</sup>条件下对蛋 白质晶体进行。X-Ray衍射实验、降低了辐射损。 伤,并得到更高分辨率和更好的数据。 Pets.  $k^{6^{221}}$ 、Hope等<sup>[23]</sup>的研究表明晶体中的水会在 X射线辐射下产生自由基,这些自由基在晶体 中发生反应引起了晶体组成的变化,最后破坏 了整个晶体。急速降温在低温 X-Ray晶体衍射 的数据收集中对于防止晶体内部结冰对晶体的 破坏起到了关键作用,急速冷冻使得晶体中溶 液的粘度迅速提高阻碍了冰的晶核的形  $d^{[24-25]}$ 。 X-Ray晶体衍射分析水合盐类时应 特别谨慎<sup>[26]</sup>,在放入 X-Ray衍射仪之前一定要 将其置于密封的毛细管中,以免由于衍射仪抽 气脱水,引起鉴定错误,如将芒硝(Na SQ。 10 H\_O)鉴定为硫酸钠(Na SQ, H\_O)。

周乐光[27]基于麦克斯韦方程及其派生展 开式运用张量换算,对 32对称型的介电常数逐 个进行了推演,得出每一对对称型晶类都有着 和自己结构特点相适应的二阶张量和四阶张 量。对某些矿物的介电常数利用 Q3高压电桥 做了定量测定,结果是矿物的介电常数表现出 与对称性相适应的异向性,每种矿物晶体都有 自己独有的介电常数值。因此,  $\varepsilon_{ii}(\omega \circ k)$ 可以 成为鉴定矿物的重要依据之一。 应平等 [28] 借 助于扫描电镜能谱分析仪已有的软件,合成了 己知矿物的能谱,使矿物合成能谱库运用于矿 物能谱分析过程中(在线或离线),根据矿物的 实际谱线和合成谱线的符合率等条件迅速判断 和鉴别矿物,或给矿物鉴别提供一个选择范围; 同时还能提供与矿物含量有关的类质同象、杂 质元素等相关信息,使矿物的能谱分析更加方 便适用、快速和有效。

# 5 天然盐湖卤水冷冻研究的应用 与展望

柴达木盆地西部的南翼山油田卤水含有丰富的锂、钾、钙、硼资源,同我国西部地区多种类型、面积广阔的盐湖卤水一起构成了国内特有的矿物资源的液体矿床,是天然无机盐资源的 宝库。油田卤水区年平均气温为5℃,最低气 温可达 - 25℃左右,全年结冰时间为 5个月。 在低温期的卤水,尤其是结冰后,卤水中的冰、 结晶盐、溶液的相关系、组成、密度等物理化学 性质会发生变化,直接影响过冬后卤水的蒸发 过程。研究低温下卤水体系的物理化学性质是 非常必要的,能够更好地认识低温下卤水的成 盐规律,充分利用低温环境和低温下卤水体系 的变化规律,为卤水盐类分离提取新工艺和新 技术提供创新思路和科学依据。

随着我国经济的高速发展,对能源、化工等 资源需求的缺口越来越大,合理开发利用我国 西部丰富的卤水资源,对进一步促进我国经济 发展具有重要意义。

#### 参考文献:

- RingerW E Deveranderingen in samenstelling van zeewa ter bijhet bevriezen [J. Chem Weekblad 1906 (3): 1– 49
- [2] Nelson K H Thompson T G Deposition of salts from sea water by frigid concentration RJ. Seattle Office of Naval Research University of Washington Department of Ocea. nography 1977, 1-30
- [3] Thompson T G, Nelson K H, Concentration of brines and deposition of salts from sea water under frigid conditions
   [ J. Amer J Sci, 1956 254(4) (54): 227-238
- [4] Gitterman K E. Thermal ana lysis of sea water R. Hanover USA Cold Regions Research and Engineering Laborato ry 1937
- [5] Richardson BG Phase Relationships in sea ice as a function of temperature J. Journal of G lac jology 1976 17 (77): 507-519.
- [6] Marjon G M Kom rowski A J A Itemative pathways for sea water freezing J. Cold Regions Science and Technology 1999 29(3): 259-266
- [7] Spencer R J Mø ller N W eare H J The prediction of min eral solubilities in natural waters A chemical equilibrium model for the N  $a^+$  – K<sup>-</sup> – C $a^+$  – M $a^+$  – Cf – S $D_4^{2-}$  – H<sub>2</sub> O system at temperatures be kw 25 °C [ J]. G ecochinica et Cosmochinica Acta 1990 54(3), 575–590
- [8] Marion G M Farren R E Mineral solubilities in the Nat--K<sup>+</sup> - C<sup>a+</sup> - M<sup>a+</sup> - C<sup>+</sup> - SO<sup>2-</sup><sub>4</sub> - H<sub>2</sub> O system A re - evalution of the sulfate chemistry in the SpencerM<sub>6</sub> [ler. weare model[ J]. Geochin Cosmochin Acta 1999 63 (9): 1305-1318.
- [9] Herut B Starinsky A Katz A et al. The tole of seawater freezing in the formation of subsurface brines J. Geochin Cosmochin. Acta 1990 54(1), 13-21.
- [10] 孟广兰,王珍岩.冰冻成因卤水的水化学标志 〕卤水的

在低温期的卤水、尤甚是结冰后,卤水中的冰、。 (Chr994-2017)、Chrifta Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnl

- [11] Statk C S, O' Grady B V Burton H R et al. Frigidly concentrated seawater and the evolution of antarctic saline lakes J. Australian J Chem, 2003, 56 (2-3): 181-186
- [12] 高世扬,赵金福,薛方山.含硼氯化镁饱和卤水的冷冻
  实验[].盐湖研究,1998 6(1):1-10
- [13] 张永生, 七贞, 郑绵平. 富含碳酸盐型卤水在系列冷冻
  温度下组成演变[J.海湖盐与化工, 2001, 30(1), 3-6
- [14] 衣丽霞,王学魁.扎布耶盐湖冷冻后卤水常温蒸发
  (20 <sup>℃</sup> / 新盐规律[.].海湖盐与化工,2002 3 (4):4--8
- [15] 乌志明,邓小川.盐水冷冻淡化研究[J].无机盐工业
  2001 33(2): 6-8.
- [16] 宋玉田,田志刚,韩仲恺.低温海水淡化技术研究[J].
  山东水利,2007, F09 40-41 48
- [17] 郭桂兰,张士宾.低温条件下饱和卤水中氯化钠的结晶 过程[].海湖盐与化工,1996 25(6),11-15.
- [18] 陈智晖,陈集,周小燕,等.用冷冻法浓缩分离废水中氯 离子的试验[j].内蒙古石油化工,2005(10).1-2
- [19] Beier N Sego D Donahue R et al Laboratory investigation on freeze separation of Saline m ine waste water J. Cold Regions Science and Technology 2007, 48 239-247.

- [20] Smith D G The nontine optical detection applied to computer assisted mineral appraise (C). The 15<sup>th</sup> General Meeting of MA Abstracts 1990(2): 711.
- [21] Low B W Chen C CH Beger J E et al Studies of Insulin Crystals at Low Temperatures Effects on Mosaic Character and Radiation Sensitivity J. Proc. Natl. A cad Sci. US, 1966 56(6): 1746-1750.
- [22] PetskoG A Protein civitallogitaphy at sub-zero temperatures civila protective mother liquous for protein civitals
  [ J. J Mol Biol, 1975 96(3): 381
- [23] Hope H Frolow F Vonbohlen K et al Cryocrystallogra phy of ribosomal particles J. Acta Crystallogr Section B-Structural Science, 1989 45(2): 190-199.
- [24] Sutton R I. Critical cooling rates to avoid jce crystallization in solution of cryoprotective agents J. J Chem. Soc. Faraday Trans. 1991, 87(1): 101-105.
- [25] Rodgers D W. Cryostallography J. Structure 1994 2 (12): 1135-1140
- [26] A<sup>mold</sup> A遗迹中无机盐的鉴定[J].姜进展,译,文博 1988(2)66-70 79
- [27] 周乐光.介电常数张量 [ε<sub>i</sub>(ω<sup>°</sup> k)] 在矿物鉴定中的意
  义[J. 辽宁地质学报, 1990(1): 1-14
- [28] 应平,于宏东.合成能谱在非常见矿物鉴定和检索中的应用[].矿冶,2005 14(3):83-86

# Progress in the Study of Freezing Process for Brine System

LIQing-ha'i<sup>2</sup>, LIBing, YAO Yan, WU Zhi jian, LIW d

- (1. Qinghai Institute of Salt Lakes Chinese Academy of Sciences Xining 810008 China
  - 2 GraduateUniversity of Chinese Academy of Sciences Beijing 100039 China)

Abstract Physical and chemical property researches of sea water and salt lake mines at low temperature are reviewed. Related determination method of mineral appraisal are introduced. Potential applications of frozen experimentation in the exploration and comprehensive utilization of salt lake brine and oil field wa ter are prospected in the paper.

Key words Seawater Freezing Saline Lake Bittern Mineral Appraisal